

## CURABLE COMPOSITION

**Publication number:** JP3244666

**Publication date:** 1991-10-31

**Inventor:** ISOZAKI OSAMU

**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD

**Classification:**

**- international:** C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/00;  
C08L43/04; C08L101/10; C08K3/00; C08K5/00;  
C08L43/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08K3/10;  
C08K5/07; C08K5/10; C08L43/04; C08L101/10

**- european:**

**Application number:** JP19900042917 19900223

**Priority number(s):** JP19900042917 19900223

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP3244666

**PURPOSE:** To improve the storage stability by adding a stabilizing agent to a curable composition containing an alkoxy silane- and/or hydroxyl silane- containing resin and a metal chelate compound.

**CONSTITUTION:** An alkoxy silane- and/or hydroxyl silane-containing resin (A) (e.g. an acryloxypropyltrimethoxysilane polymer) is mixed with a metal chelate compound (B) [e.g. this (ethylacetacetate)aluminum] and a stabilizing agent (C) to produce a curable composition. The stabilizing agent used is a compound capable of forming a stable keto-enol tautomer with the metal chelate compound, the examples including acetylacetone, ethyl malonate, and salicylaldehyde. The obtained curable composition can be stably stored for a long period of time and can be suitably used as a liquid paint, etc.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



## 特開平3-244666 (2)

との共重合体である。

上記一般式で示されるアクリル系シランモノマーにおいて、-R<sup>1</sup>-（炭素数1～5の炭化水素基）としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,2-, 1,3-, 2,3-ブチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などがあり、-OR<sup>2</sup>（R<sup>2</sup>は炭素数1～10の炭化水素基）としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ベントキシ基などが好適である。また、R<sup>3</sup>はその一部もしくは全部が前記-OR<sup>2</sup>と同じであるか、もしくは炭素数1～6の炭化水素基である。具体的には、例えば、アクリロキシエチルトリメトキシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、アクリロキシテトラメチレントリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシランなどがあげられ、このうち、特に、アクリロ

キシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシランが好適である。

また、上記アクリル系シランモノマーと共に重合して使用できるその他の重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸のアルキル（炭素数1～20）エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸のアルキル（炭素数1～20）エステル、ヒドロキシニチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水溶基含有重合性モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミ

ド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、ステレン、ステレン誘導体、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、アクリロニトリル、ジビニルベンゼンなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

本発明においてシラン基含有樹脂として、アクリル系シランモノマーのみからなる重合体に比べて、他の重合性モノマーを共重合させたものが、形成した塗膜の物理的性質などにおいてすぐれであり、共重合させる両者の割合は特に制限されないが、両者の合計重量にもとづいて、アクリル系シランモノマー3%以上、特に10～30%、他の重合性モノマー97%以下、特に90～70%の範囲が好ましい。これらの重合体は一般的な方法、条件で製造することができ、その数平均分子量は約3000～10000の範囲が好ましい。

本発明で用いる金属キレート化合物は、その分

子中に水酸基およびアルコキシ基を有さないことが必要である。なぜならば、水酸基、アルコキシ基が含まれていると前記シラン基含有樹脂の硬化反応速度が早すぎて、これらを混合してから使用するまでの時間が短く、塗膜の管理が困難となるので好ましくなく、しかも形成した塗膜の平滑性が劣化するのである。

本発明で用いる金属キレート化合物は好ましくはアルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物の少なくとも1種の化合物である。該金属化合物としては例えば特開平1-129069号公報記載のものが使用でき、具体的にはトリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（イソブロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、モノニチルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトナト）ア

## 特開平3-244666 (3)

ルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）チタニウム、テトラキス（カーボビルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどが好適に挙げられる。

金属キレート化合物の配合量は、前記シラン基含有樹脂の固形分100重量部に対して0.01～3.0重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと緩衝硬化性が低下する傾向があり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1～1.0重量部で、より好ましい配合量は1～5重量部である。

本発明で用いる安定化剤は、前記金属キレート化合物と安定なケト・エノール互変異性体を構成

し得る化合物である。具体的にはオージケトン類（アセチルアセトジベンゾイルアセトン、等）、アセト酸脂エスチル類（アセト酸脂メチル等）、マロン酸エスチル類（マロン酸エチル等）、及び8位に水酸基を有するケトン類（ダイアセトンアルコール等）、8位に水酸基を有するアルデヒド類（サリチルアルデヒド等）、8位に水酸基を有するエスチル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。

上記安定化剤の配合量は、前記金属キレート化合物固形分100重量部に対して約1.0～5.000重量部、好ましくは約5.0～1.000重量部の範囲である。配合割合が約1.0重量部より少ないと貯蔵安定性が劣り、逆に配合割合が約5.000重量部より多くなると貯蔵安定性に対する向上効果が小さくなり、しかもこのものを多量に使用するので製品コストが高くなるという欠点があるので好ましくない。

本発明の組成物は、上記両成分を組合することによって得られ、これらを混合するにあたって連

第の塗料用有機溶剤を併用でき、さらに、着色顔料、体质顔料、メタリック顔料、クレ止め剤、遮蔽調整剤などを必要に応じて配合することもできる。

本発明に係る硬化性組成物は特に被膜の塗料として使用することが好適である。このものの貯蔵安定性は、例えば室温（20～30℃）で40日間を経過しても粘度上昇が殆ど認められないものである。したがって、該組成物の塗装工程の管理は極めて容易に行なうことができる。

## 実施例

次に、本発明の実施例および比較例について説明する。

## 実施例1

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量部、ステレン4.0重量部およびカーボビチルアクリレート4.0重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約30000）の固形分50重量%のトルエン溶液2.00重量部に、アルミニウムトリス（アセチ

アセテート）を3.0重量部配合し、均一に混合した後、更にアセチルアセトン2.0重量部を添加した。

## 実施例2

アクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部およびカーボビチルメタクリレート8.0重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約15000）の固形分50重量%のキシレン溶液2.00重量部に、アルミニウムトリス（アセチルアセトン）を5.0重量部配合し、均一に混合した後、更にベンゾイルアセトン5.0重量部を添加した。

## 実施例3

メタクリロキシプロピルトリオブトキシシラン3.0重量部、メチルメタクリレート3.5重量部およびカーボビチルアクリレート3.5重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約7000）の固形分50重量%のトルエン溶液2.00重量部に、アルミニウムトリス（メチルアセトアセテート）を1.0重量部配合

舞阳平3-249666 (4)

し、均一に混合した後、更にアセト酢酸メチル5.0重量部を添加した。

比較卷 1

実施例 1 におけるアルミニウムトリス (アセチルアセテート) 30 重量部をジメチルアミノニアノール 5 重量部及びアセチルアセトン 20 重量部を 0 重量部に代えた以外はすべて実施例 1 と同様に行なった。

### 比較對 2

実施例3におけるアルミニウムトリス(メチルアセトアセテート)をエチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート及びアセト酸メチル5.0重量部を9部に代えた以外は実施例3と同様に行なった。

比較測量

実施例1におけるアルミニウムトリス（アセチルアセテート）30重量部をパラトルエンスルホン酸6重量部及びベンゾイルアセトン50重量部を0部に代えた以外は実施例1と同様に行なった。

性能試驗結果

実施例および比較例で得た組成物に關し、その  
貯蔵安定性をよりそれらを塗装して形成された塗  
膜の性能について試験し、その結果は表-1に示  
したとおりである。

(※1) 肝素安定性：各成分を均一に混和した組成物を管瓶に注入し、密閉して、30℃で49日間貯蔵した後の状態を調べた。

(＊2) 艶輝性能：點滅が上昇しないうちに各組成物をみがき取綿紙に乾燥膜厚が 0.05 mm になると  
ように接着し、温度 20 °C、湿度 75 % で 7 日放置した後の強度について各種の試験を行なった。

(表3) グル分率: 通流濃度に保持したトルエンに单離塩漬を入れ、4時間培出した後の不溶塩漬残存率(重量%)を調べた結果である。

(表4) 体面状態：巨視により調査した。

(表5) 耐水性: 40℃の水道水に168時間  
浸漬後の鏡面状態。

(※6) 耐アルカリ性: NaOH 10% (重量) 水溶液 (25℃) に24時間浸漬し、乾燥させた綿面状態。

(\*7) 耐酸性: HCl 4~5% (重量) 水溶液 (25°C) に 2~4 時間浸漬し、乾燥させた後の性状。

(※※) 耐候性: サンシャインウェザオメー

特開平3-244666 (5)

ター 500 時間後の塗面のツヤおよびフクシなどの有無について調べた。

(実験 9) 衝衝撃性：デュポン衝撃試験器、500 g のおもりを塗面に落させしめ、塗膜にツレ、ハガレなどの異常発生が認められない最大落下距離。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社